

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 013 175 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

28.06.2000 Patentblatt 2000/26

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **A23G 3/00, A23G 3/20**

(21) Anmeldenummer: 00100696.4

(22) Anmeldetag: 24.08.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 02.09.1995 DE 19532396

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:

96930096.1 / 0 847 242

(71) Anmelder:

**SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT  
MANNHEIM/OCHSENFURT  
D-68165 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:

- Rapp, Knut, M.  
67591 Offstein (DE)
- Willibald-Ettle, Ingrid  
76829 Landau (DE)

(74) Vertreter:

**Schrell, Andreas, Dr. et al  
Gleiss & Grosse,  
Patentanwaltskanzlei,  
Maybachstrasse 6 A  
70469 Stuttgart (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 14 - 01 - 2000 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

**(54) Zuckerfreie dragierte Produkte**

(57) Die Erfindung betrifft verbesserte zuckerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung. Die Produkte zeichnen sich durch ihren Gehalt an angereicherten Gemischen aus 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM) und 6-O- $\alpha$ -Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS) aus.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte zuckerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung.

[0002] Dragierte Produkte enthalten eine aus Zucker, Zuckeralkoholen, Schokoladearten und/oder anderen Glasuren hergestellte Decke und einen flüssigen, weichen oder festen Kern. Als Kerne werden zum Beispiel Kaugummi-Einlagen, Früchte, Komprimat oder auch pharmazeutische Produkte verwendet. So beschreibt US 4,792,453 einen zuckerfreien beschichteten Kaugummi, dessen Decke hydrierte Isomaltulose enthält. Dieses Kaugummi wird durch Dragieren mit einem Sirup gewonnen, der hydrierte Isomaltulose enthält. In dem Dragiersirup liegt somit 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM) und 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS) gelöst in etwa äquimolaren Mengen vor.

[0003] Eine Reihe von Verfahren zur Herstellung dragierter Produkte sind ebenfalls bekannt. Im wesentlichen wird zwischen der Weichdragierung, der Hartdragierung und der Suspensionsdragierung unterschieden. Unter Weichdragierung wird das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei nach jedem Auftrag mit Saccharid-Pulver abgestreut wird, um die Feuchtigkeit zu binden. Durch diese Art der Dragierung entsteht eine weiche Dragée-Decke (EP-A1 625 311). Als nachteilig erweist sich neben der komplizierten verfahrenstechnischen Durchführung die Tatsache, daß die Dosierung des zur Dragierung verwendeten Sirups, also des gelösten Saccharids, und die Dosierung des Pulvers aufeinander abgestimmt werden muß.

[0004] Unter Hartdragierung wird ebenso wie bei der Weichdragierung das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei jedoch kein Saccharid-Pulver aufgetragen wird, sondern unmittelbar die nichtwässrigen Bestandteile angetrocknet werden. Wie bei der Weichdragierung wird eine Vielzahl verschiedener Einzelaufträge (50 bis 120) durchgeführt, zwischen denen mit Warm- oder Kaltluft getrocknet wird, so daß unterschiedlich dicke Dragée-Decken hergestellt werden können. Bekannt sind auch Hartdragierungsverfahren mit zwei unterschiedlichen Saccharidlösungen, die nacheinander aufgetragen werden ("dual composition coating"). So wurden in neuerer Zeit Verfahren beschrieben, in denen zunächst Maltit enthaltende Schichten aufgebracht wurden und anschließend der restliche Dragéeaufbau mit Xylit erfolgte (US 5,376,389). Diese Verfahren verwenden jedoch zwei unterschiedliche Saccharide zur Herstellung der aufzutragenden Lösungen und sind dementsprechend kompliziert durchzuführen. Zudem lösen sich Dragierschichten aus Xylit beim Dragiervorgang insbesondere an Ecken und Kanten der beschichteten Kerne leicht ab.

[0005] Sowohl im Hartdragier- als auch im Weichdragierverfahren stellt sich beispielsweise bei der Verwendung von hydrierter Isomaltulose zum Dragieren das Problem der Klebeneigung beim Auftragen der wässrigen Lösungen. Diese Klebeneigung verursacht ein Zusammenkleben des Dragierguts beziehungsweise ein Anhaften an der Dragierkesselwand.

[0006] Eine dritte Möglichkeit zur Dragierung besteht in der Verwendung einer Suspension. Die bisher hauptsächlich nur bei zuckerhaltigen Produkten angewandte suspendierte Mischung besteht aus einer flüssigen Phase (die zum Beispiel Zucker, Reisstärke und Glucose gelöst in Wasser enthält) sowie einer festen Phase, die aus feinen kristallinen Zuckerteilen besteht. Charakteristisch für diese Art der Suspensions-Dragierung ist der getrennte Einsatz unterschiedlicher Saccharide.

[0007] Die durch die beschriebenen Verfahren erhaltenen Dragierprodukte neigen aufgrund der Zusammensetzung ihrer Decke und ihres Kernes dazu, während der Lagerung ihre Knusprigkeit zu verlieren. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der Diffusion von Feuchtigkeit aus dem Kern in die Decke. Dieser Vorgang führt letztendlich zum ebenfalls unerwünschten Austrocknen der Dragéekerne. Umgekehrt weisen die bekannten Produkte in feuchtwarmer Atmosphäre eine unerwünschte Wasseraufnahme auf, deren Resultat klebrige, weiche und damit für den Verzehr unattraktive Produkte sind.

[0008] Auch die bislang im Stand der Technik bekannten nicht-dragierten Produkte sind verbesserungsfähig hinsichtlich ihrer Lagerfähigkeit, Süßkraft oder Löslichkeit. Diese Nachteile beruhen auf Art und Zusammensetzung der für die Herstellung der Produkte verwendeten Saccharide beziehungsweise deren Gemische wie zum Beispiel hydrierte Isomaltulose. Hydrierte Isomaltulose entsteht durch Hydrierung von Isomaltulose und enthält die Komponenten 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (im folgenden 1,6-GPS genannt) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (im folgenden 1,1-GPM genannt) in einem Verhältnis von annähernd 1 zu 1. Hydrierte Isomaltulose löst sich nur mäßig in Wasser und neigt in gelöster Form bei Auftrag auf zu dragierende Oberflächen zum Verkleben.

[0009] Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt somit darin, die vorstehenden Nachteile überwindende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung bereitzustellen.

[0010] Die Lösung dieses technischen Problems liegt in der Bereitstellung der in den Patentansprüchen gekennzeichneten Saccharidgemische, diese enthaltende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung im Lebensmittel-, insbesondere Süßmittel- und Arzneimittelbereich.

[0011] Die Erfindung stellt insbesondere 1,6-GPS angereicherte Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%

% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) sowie 1,1-GPM angereicherte Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) bereit. Die Gemische können je nach Zusammensetzung der für deren Herstellung verwendeten Ausgangssubstanz auch geringe Mengen an Sorbit, Mannit etc. enthalten. Die erfindungsgemäßen Gemische können in besonders vorteilhafter Weise in Lösung oder als Suspension zur Dragierung von Produkten im Süßmittel- beziehungsweise Arzneimittelbereich verwendet werden. Die Gemische können erfindungsgemäß Zusatzstoff, wesentlicher Bestandteil oder im wesentlichen alleiniger Bestandteil verschiedenster Produkte im Lebensmittel- oder Arzneimittelbereich sein. Die erfindungsgemäßen 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemische lassen sich besonders vorteilhaft aus einer einzigen Grundsubstanz, nämlich hydrierter Isomaltulose herstellen. Aus dieser kommerziell erhältlichen Grundsubstanz lassen sich also erfindungsgemäß zwei Gemische mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften herstellen. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch zeichnet sich gegenüber hydrierter Isomaltulose und dem 1,1-GPM angereicherten Gemisch durch eine erhöhte Löslichkeit und größere Süßkraft aus. Die größere Süßkraft beruht einerseits darauf, daß 1,6-GPS schneller in Lösung geht und damit ein schnelles Süßempfinden auslöst und andererseits auf der objektiv größeren, der Verbindung 1,6-GPS eigenen Süßkraft. Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch weist geringere Löslichkeit als hydrierte Isomaltulose auf. Die gezielte Verwendung dieser beiden Gemische in Produkten im Lebensmittel-, Süßmittel- oder Arzneimittelbereich ermöglicht es, den Produkten eine verbesserte Haltbarkeit und größere Süßkraft zu verleihen sowie deren Herstellungsverfahren zu vereinfachen.

**[0012]** Die Erfindung betrifft insbesondere dragierte Produkte umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6-GPS angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) und/oder aus einem 1,1-GPM angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) enthält. Diese Schicht(en) umfassen entweder ausschließlich, gegebenenfalls unter Einschluß von sich aus der Ausgangssubstanz ergebenden Verunreinigungen wie Sorbit oder Mannit, die erfindungsgemäßen Gemische oder die erfindungsgemäßen Gemische enthaltende Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen dragierten Produkte enthalten entweder einen Kern bekannter Zusammensetzung oder einen Kern, der eines oder beide der erfindungsgemäßen 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereicherten Gemische umfaßt, sowie eine Decke aus mindestens einer Schicht aus einem der erfindungsgemäßen Gemische, das heißt mindestens einer Schicht aus 1,1-GPM oder 1,6-GPS angereicherterem Gemisch.

**[0013]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die dragierten Produkte jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schichten des 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemisches auf. Die derart dragierten Produkte werden durch schichtenfolgen unterschiedlicher Zusammensetzung umhüllt. Durch Wahl der Reihenfolge und Anzahl der Beschichtungsschritte mit den unterschiedlichen Gemischen lassen sich Produkte mit gewünschten Eigenschaften gezielt herstellen. Erfindungsgemäß kann vorgesehen werden, daß der Kern zunächst mit, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,1-GPM angereicherten Gemisches umhüllt wird und anschließend auf diese Schichten weitere, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,6-GPS angereicherten Gemisches aufgetragen werden. Ein derart aufgebautes dragiertes Produkt zeichnet sich aufgrund der höheren Löslichkeit und größeren Süßkraft des die Außenschichten bildenden 1,6-GPS angereicherten Gemisches insgesamt durch höhere Süßkraft im Vergleich zu herkömmlichen mit hydrierter Isomaltulose beschichteten Produkten aus. Ein weiterer Vorteil besteht in dem Vorhandensein der 1,1-GPM angereicherten Schichtenfolge zwischen Kern und Außenschicht, die aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit im Vergleich zu herkömmlicher hydrierter Isomaltulose eine Diffusion von Feuchtigkeit an die Dragäeroberfläche verhindert. Die Produkte weisen daher eine verbesserte Knusprigkeit und längere Haltbarkeit auf. Zudem dringt umgekehrt in feuchtwarmer Atmosphäre weniger Feuchtigkeit aus der Umgebung in den Kern ein, so daß auch unter diesen Umständen die Haltbarkeit verbessert ist. Die Erfindung umfaßt jedoch auch eine Ausführung, in der die kernnäheren Schichten aus 1,6-GPS enthaltendem Gemisch aufgebaut sind, während die Außenschichten 1,1-GPM angereichertes Gemisch enthalten.

**[0014]** Auch im Arzneimittelbereich spielt die Löslichkeit von Produkten oder, im Falle dragierter Produkte, von deren Decken vielfach eine bedeutende Rolle. Die Löslichkeit der Produkte beziehungsweise Decken beeinflusst unmittelbar die Wirkstoff-Freisetzung und damit auch den Wirkort und die Wirkzeit der applizierten Pharmazeutika. In Fällen, in denen eine raschere Freisetzung der Pharmazeutika erwünscht wird, werden erfindungsgemäß ausschließlich oder vorwiegend 1,6-GPS angereicherte Gemische mit ihrer erhöhten Löslichkeit als Decke oder zur Herstellung des Arzneimittelträgers verwendet. Umgekehrt kann in Fällen, in denen eine langsamere Wirkstoff-Freisetzung erwünscht ist, ausschließlich oder im wesentlichen ein 1,1-GPM angereichertes Gemisch zur Herstellung der Decke beziehungs-

weise des Arzneimittelträgers verwendet werden.

[0015] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension des 1,6-GPS angereicherten Gemisches und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension des 1,1-GPM angereicherten Gemisches auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß entweder eine Lösung oder, besonders bevorzugt, eine Suspension eines der erfindungsgemäßen Gemische mindestens einmal auf einen Kern aufgetragen wird. Besonders bevorzugt ist das mehrmalige Auftragen, so daß die Decke mehrere Schichten umfaßt. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem Schichten beider erfindungsgemäßen Gemische nacheinander auf den Kern aufgetragen werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird vorgesehen, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten Gemisches durchgeführt werden. Je nach gewünschter Eigenschaft des dragierten Produktes können beispielsweise zuerst die Schichten, die das 1,1-GPM angereicherte Gemisch enthalten, aufgetragen werden, die dann von 1,6-GPS angereicherten Schichten überdeckt werden. Die Erfindung umfaßt jedoch auch das Auftragen zunächst von 1,6-GPS angereicherten Schichten, gefolgt vom Auftragen 1,1-GPM angereicherter Schichten. Nach dem Auftragen jeder Schicht wird das Lösungsmittel verdampft, vorzugsweise mit einem Gasstrom, der einen Taupunkt von -15° bis +10°C besonders bevorzugt 0°C aufweist. Das Aufbringen der Suspension beziehungsweise Lösung wird unter Konstanthaltung der Temperatur und unter Vermeidung von Wasserverlusten durchgeführt. Dies kann beispielsweise in einem DRIACOATER 1200 der Firma Driam, Eriskirch, vollautomatisch erfolgen, wobei die Suspension durch Schlick-Flachstrahldüsen, Durchmesser 1,5 bis 2,0 mm aufgesprüht wird.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Gemische, insbesondere die diese Gemische enthaltene Decke der dragierten Produkte, zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz der Decke. Die Decke umfaßt erfindungsgemäß 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% der Trockensubstanz des dragierten Produktes. Die erfindungsgemäßen Gemische und insbesondere die Decke damit dragierter Produkte können Farbstoffe, insbesondere Titandioxid enthalten.

[0017] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Gemische und daher auch die Decke zusätzlich ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit oder Erythrit. Erfindungsgemäß ist es auch vorgesehen, daß die Gemische beziehungsweise die Decke zusätzlich Füllstoffe, insbesondere Polydextrose, Calciumcarbonat oder Inulin enthalten können.

[0018] Die vorliegende Erfindung umfaßt auch Gemische und diese enthaltene Decken, die oberflächenaktive Substanzen wie Polysorbate (ethoxylierte Sorbitanester), insbesondere in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und/oder Filmbildner wie Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Ethyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose, Carboxymethyl-Cellulose und Gemische davon enthalten. Zusätzlich können Bindemittel wie Alginate, Pflanzengummi oder Weichmacher vorhanden sein.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die erfindungsgemäßen Gemische und die diese Gemische enthaltenden Decken dragierter Produkte, die Intensivsüßstoffe, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Dihydrochalcon, Taumatin, Monellin, Acesulfam, Alitام oder Sucralose enthalten.

[0020] Insbesondere betrifft die Erfindung ein dragiertes Produkt, dessen Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareille, Liebesperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder sonstiges stückiges Lebensmittelprodukt ist.

[0021] Der Kern kann dabei bekannter Natur sein oder ein 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereichertes Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM enthalten. Erfindungsgemäß kann selbstverständlich vorgesehen sein, daß dieser Kern auch die für die Decke vorgesehenen Farbstoffe, Bindemittel, Zuckeraustauschstoffe, Intensivsüßstoffe oberflächenaktive Substanzen oder Füllstoffe enthält. Die Erfindung umfaßt auch ein dragiertes Produkt mit einem Kern in Form eines Komprimates. Das Komprimat kann 1,6-GPS oder 1,1-GPM angereichertes Gemisch enthalten oder ein Komprimat beider Gemische darstellen. Die Auswahl und Menge des für dieses Komprimat verwendeten erfindungsgemäßen Gemisches beeinflußt dessen Löslichkeit und damit gegebenenfalls auch die von in dem Komprimat enthaltenen Pharmazeutika.

[0022] Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines 1,6-GPS und eines 1,1-GPM angereicherten 1,6-GPS und 1,1-GPM enthaltenden Gemisches aus einem einzigen Ausgangsstoff, nämlich hydrierter Isomaltulose bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefiltert und das 1,6-GPS angereicherte Filtrat vom 1,1-GPM angereichertem Filterkuchen abgetrennt wird. Oder man mischt hydrierte Isomaltulose mit Wasser in einem solchen Verhältnis, daß die Wassermenge nicht ausreicht, bei der gewählten Temperatur die gesamte Isomaltmenge zu lösen (s. Figur 7 und 8).

[0023] Dieses Verfahren zeichnet sich also dadurch aus, daß zur Herstellung der beiden erfindungsgemäßen Gemische lediglich ein Ausgangsstoff, nämlich hydrierte Isomaltulose verwendet wird. Hydrierte Isomaltulose ist unter dem Handelsnamen Palatinit<sup>R</sup> oder ISOMALT<sup>R</sup> bei der Palatinit GmbH, Mannheim, erhältlich. Sie enthält mehr als 98%

1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei Beimengungen von Sorbit oder Mannit möglich sind. In Zusammenhang der vorliegenden Erfindung beziehen sich Anreicherungen von 1,6-GPS und 1,1-GPM immer auf die eingesetzte Menge 1,6-GPS und 1,1-GPM gleich 100%. Erfindungsgemäß wird, insbesondere bei einer Temperatur von 20° bis 95°, eine gesättigte Lösung beispielsweise aus ISOMALT<sup>R</sup> Typ M hergestellt. Zu dieser Lösung wird in Abhängigkeit von der verwendeten Temperatur feste, pulverförmige hydrierte Isomaltulose, zum Beispiel ISOMALT<sup>R</sup> Typ PF (Pulver) zugegeben und zwar in einer solchen Menge, daß die in Figur 6 beschriebene Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird. Die in die wässrige Lösung hydrierter Isomaltulose gegebene kristalline hydrierte Isomaltulose erfährt also Bedingungen, unter denen eine vollständige Lösung der hydrierten Isomaltulose nicht mehr möglich ist. Es bildet sich daher eine Suspension. Der Gesamtfeststoffgehalt dieser Suspension kann dabei bei ca. 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegen, wobei die Feststoffe teilweise gelöst und teilweise ungelöst vorliegen. Bei der Herstellung der Suspension ist vorzugsweise gut zu rühren. Die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase der Suspension hängt von dem Gesamtfeststoff-Anteil und der Temperatur ab und ist nach ca. 10 bis 60 min vollzogen. Nach dem Einstellen dieses Gleichgewichtes liegt eine flüssige Phase vor, die 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose enthält. Die suspendierte feste Phase enthält 1,6-GPS und 1,1-GPM ebenfalls in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose. Zudem liegt 1,1-GPM in der festen Phase im Gegensatz zum 1,1-GPM in der flüssigen Phase als Dihydrat vor. Die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase, das heißt die Mengenverhältnisse von 1,6-GPS zu 1,1-GPM sind erfindungsgemäß in weiten Grenzen einstellbar und zwar durch die Temperatur der Suspension und den relativen, ungelösten Feststoffanteil. Die Figuren 1 bis 5 verdeutlichen, daß sich durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoffanteils die Zusammensetzung der erhaltenen Phasen und damit der erfindungsgemäßen Gemische gezielt steuern läßt. Das Gesamtverhältnis (gelöst und fest) von in den beiden Phasen enthaltendem 1,6-GPS zu 1,1-GPM entspricht natürlich dem der eingesetzten, hydrierten Isomaltulose. Ein geringer ungelöster Feststoff-Anteil in der Suspension ergibt eine hohe 1,1-GPM-Dihydrat-Anreicherung in der festen Phase, ein hoher ungelöster Feststoff-Anteil jedoch eine Zusammensetzung ähnlich der der hydrierten Isomaltulose, wobei jedoch 1,1-GPM-Dihydrat in der festen Phase angereichert ist. In der festen Phase ist also immer 1,1-GPM angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, variieren kann. In der flüssigen Phase ist immer 1,6-GPS angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von etwa 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% variieren kann.

[0024] Erfindungsgemäß können die die beiden Phasen enthaltenen Suspensionen auch durch Abkühlen übersättigter Lösungen hydrierter Isomaltulose und spontane oder induzierte Feinkorn-Bildung gegebenenfalls durch Zugabe von Impfkristallen beziehungsweise ISOMALT<sup>R</sup> PF oder PE hergestellt werden.

[0025] Nachdem sich das Gleichgewicht durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoff-Anteils in der gewünschten Weise eingestellt hat, werden die beiden Phasen erfindungsgemäß voneinander abgetrennt. Die erfindungsgemäß vorgesehene Trennung der beiden Phasen erfolgt durch Abfiltrieren, Zentrifugieren oder Sedimentieren, kann aber auch durch andere Verfahrensschritte erfolgen. Man erhält eine 1,1-GPM angereicherte feste und eine 1,6-GPS angereicherte flüssige Phase, die jeweils 1,6-GPS und 1,1-GPM in unterschiedlichen Mengenverhältnissen umfassen. Die flüssige Phase kann durch Eindampfen in eine feste Phase überführt werden.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht demgemäß die Bereitstellung 1,6-GPS angereicherter Gemische, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%. Die Erfindung stellt außerdem 1,1-GPM angereicherte Gemische bereit, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%. Diese Gemische können beispielsweise in Form ihrer Lösung zum Dragieren verwendet werden. Anstelle einer Lösung kann auch eine Suspension eingesetzt werden. Die Verwendung einer Suspension aus hydrierter Isomaltulose und erfindungsgemäß besonders bevorzugt einer Suspension aus 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereicherten Gemischen zum Dragieren von Produkten weist den Vorteil einer stark verminderten Klebeneigung beim Dragieren auf. Zudem ist die Aufbringung von hohen Trockensubstanzgehalten in relativ kurzer Trockenzeit möglich, da ungelöste Feststoffe zusammen mit gelösten Bestandteilen auf das Dragiergut aufgebracht werden. Die vorteilhafte, verminderte Klebeneigung beruht auf dem Vorhandensein von sehr hohen Anteilen an Kristallisationskeimen, die aus 1,1-GPM-Dihydrat und 1,6-GPS bestehen.

[0027] Die gezielte Verwendung der unterschiedlichen Zusammensetzungen und der damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gemische erlaubt nicht nur die Herstellung verbesserter glasierter Produkte oder Komprimat, sondern selbstverständlich auch die Herstellung verbesserter Produkte in allen Bereichen, in denen Zucker oder Zuckerersatzstoffe eine Rolle spielen. Erfindungsgemäß kann beispielsweise das 1,6-GPS angereicherte Gemisch als Weichtüllung in Weichkaramellen Anwendung finden. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch kann in den genannten Produkten auch die bisher verwendeten gut löslichen Zuckeraustauschstoffe wie zum Beispiel Maltit ersetzen. Hartkaramellen können erfindungsgemäß unter Einsatz der 1,1-GPM angereicherten Gemische hergestellt werden. Die die erfindungsgemäßen Gemische enthaltenden Produkte, insbesondere auch die glasierten bzw. dragierten Produkte, können durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der verwendeten Gemische und Schichten-

folge so zusammengesetzt sein, daß die Gesamtzusammensetzung des in dem Produkt enthaltenen 1,6-GPS und 1,1-GPM der Zusammensetzung in handelsüblicher hydrierter Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>, Palatinit<sup>R</sup>) entspricht.

[0028] In einer Ausführungsform dieser Erfindung wird ein Produkt bereitgestellt, das mindestens eines der erfindungsgemäßen 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemische umfaßt. Diese Produkte können zusätzlich Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthalten. Sie können selbstverständlich auch die bereits genannten Füllstoffe, Bindemittel, Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Emulgatoren, oberflächenaktive Substanzen, Zuckeraustauschstoffe, weitere Süßungsmittel oder pharmazeutische Wirkstoffe enthalten.

[0029] Die Erfindung betrifft insbesondere Produkte, die als Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelatine-Produkt, Schokolade, Negerkuß, Kaugummi-Kissen, Kaugummi-Streifen, Schaumzuckerware, Backware, Kekse, dragiertes Produkt oder Arzneimittel ausgeführt ist.

[0030] Die erfindungsgemäßen Gemische können in vorteilhafter Weise mit den Monomeren bekannter Kunststoffe, zum Beispiel Polyurethan, polymerisiert werden und bilden Additionspolymere, die in den verschiedensten Bereichen wie beispielsweise der Kunststoff-Technik oder der Pharmazie eingesetzt werden können.

[0031] Die Erfindung betrifft insbesondere ein Produkt, das als Komprimat ausgeführt ist. Erfindungsgemäße Komprimata können beispielsweise die zusammengepreßte, feste 1,1-GPM angereicherte Phase des erfindungsgemäßen Gemisches enthalten. Bevorzugt ist auch ein Komprimat, das das erfindungsgemäße, zusammengepreßte, durch Eindampfen aus der flüssigen, 1,6-GPS angereicherten Phase erhaltene 1,6-GPS angereicherte Gemisch enthält. Die Komprimata eignen sich besonders zum Einschluß von Arzneimitteln und deren Applikation. Sie können beispielsweise in Form von Lutsch- oder Kautabletten ausgeführt sein.

[0032] Die Erfindung sieht auch vor, daß Komprimata aus den beiden erfindungsgemäßen Gemischen hergestellt werden. Je nach Zusammensetzung der beiden Einzelgemische und des relativen Anteils dieser Einzelgemische am Komprimat lassen sich gezielt erwünschte Löslichkeitseigenschaften einstellen.

[0033] Die Figuren zeigen:

Figur 1 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.% erhalten werden.

Figur 2 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 80 Gew.% erhalten werden.

Figur 3 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.% erhalten werden.

Figur 4 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 65 Gew.% erhalten werden.

Figur 5 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 50°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 70 Gew.% erhalten werden.

Figur 6 stellt die Löslichkeit von hydrierter Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>) in Wasser dar.

Figur 7 stellt den Zusammenhang zwischen dem Trockensubstanzgehalt (Bx-Wert) mit hydrierter Isomaltulose (=ISOMALT<sup>R</sup>) gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.

Figur 8 stellt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis 1,6-GPS und 1,1-GPM in mit hydrierter Isomaltulose gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.

Figur 9 stellt Auflösokinetiken von Komprimaten aus 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.

Figur 10 stellt die Abhängigkeit der Gewichtsänderung von Hartkaramellen von deren Zusammensetzung an 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.



## Beispiel 1

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 70°C (mit Gummi arabicum-Zusatz)

[0034] 1920 g ISOMALT<sup>R</sup> Typ M (hydrierte Isomaltulose) und 67,5 g Gummi arabicum (schnell-löslich) werden bei 80°C in 670,8 g Wasser gelöst und anschließend auf 70°C abgekühlt. Unter Rühren werden dazu 341,7 g ISOMALT<sup>R</sup> PF (Pulver) zugegeben. Der Wassergehalt von 3,5 Gew.-% in ISOMALT<sup>R</sup> wurde dabei berücksichtigt.

[0035] Nach 60 min wird die feste von der flüssigen Phase getrennt. Dies kann beispielsweise durch Zentrifugation oder Filtration geschehen.

[0036] Im vorliegenden Beispiel wurde nach 20, 60, 120 und 180 min die Trennung der festen von der flüssigen Phase durch Filtration über eine auf 70° temperierte Drucknutsche vorgenommen. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Phasen sind in folgender Tabelle I dargestellt:

Tabelle I

Probe	1	2	3	4
Filtrat in g	85,85	100,89	130,83	100,9
Filterkuchen (feucht)	37,76	51,55	54,76	32,34
Filterkuchen (trocken)	34,30	48,56	52,10	29,53
Filtrat (1,6-GPS : 1,1-GPM) %	75,1:24,9	76,7:23,3	77:23	74,5:25,5
Feststoff (1,1-GPM : 1,6-GPS) %	61:39	66,5:33,5	67,6:32,4	67,2:32,8

[0037] Die Ergebnisse sind in graphischer Form in Figur 1 dargestellt.

[0038] Nach 60 min ist in der flüssigen Phase 1,6-GPS auf ca. 75% angereichert, während in der festen Phase 1,1-GPM (ohne Kristallwasser berechnet) zu über 65% angereichert ist.

[0039] Die flüssige Phase kann durch Eindampfen oder Herabsetzen der Temperatur in Suspensionsform beziehungsweise in die feste Phase überführt werden.

[0040] Durch mehrmalige Wiederholung dieses Suspendierungs-Trennverfahrens mit den jeweils erhaltenen Phasen wird 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM in reiner Form erhalten. Durch die Wahl geeigneter Temperaturen und Konzentrationen an hydrierter Isomaltulose sowie gegebenenfalls mehrmaliger Wiederholung des Trennverfahrens ist es erfindungsgemäß auch möglich, 1,1-GPM/1,6-GPS angereicherte Gemische gewünschter Zusammensetzung zu erhalten.

## Beispiel 2

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 35°C

[0041] 5 kg Isomalt<sup>R</sup> werden zu 5 kg Wasser (vollentsalzt) gegeben. Die Suspension wird bei 35 °C je nach Korngröße 1 - 20 Stunden gerührt.

[0042] Anschließend wird diese Suspension bei 35°C in flüssige Phase und feste Phase in einer beheizten Drucknutsche getrennt.

[0043] Die klare Lösung wird im Rotationsverdampfer eingedampft und getrocknet, gegebenenfalls anschließend gemahlen.

[0044] Man erhält 1,95 kg weißen Feststoff (Wassergehalt vor Trocknen 24,8%, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 84% : 16%) und 7,86 kg klare Lösung (42,3°Brix, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 33,5% : 66,5%).

[0045] Die Trennung der beiden Phasen kann auch mittels einer Saugnutsche, Zentrifuge oder durch Sedimentation erfolgen.

[0046] Die Beispiele 1 und 2 sowie die Figuren 1 bis 5 verdeutlichen, daß durch gezielten Einsatz der Reaktionsparameter Temperatur und Feststoffkonzentration Gemische gewünschter Zusammensetzung erhalten werden können.

[0047] Die Figuren 7 und 8 illustrieren diesen erfindungsgemäßen Vorteil.

[0048] Diesen Figuren kann entnommen werden, in welchem Verhältnis hydrierte Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>) mit Wasser gemischt und bei welcher Temperatur diese Suspension gehalten werden muß, um zum Beispiel eine flüssige Phase mit einem bestimmten 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis zu erhalten.

[0049] Mischt man zum Beispiel ISOMALT<sup>®</sup> mit Wasser im Verhältnis von 2:1, so erhält man bei einer Temperatur von 45°C eine ca. 57°-Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis von 77% : 23%, das heißt, 3,3 : 1.

[0050] Dasselbe Gemisch führt aber bei 55°C zu einer ca. 59°Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS: 1,1-GPM-Verhältnis von 67% : 33%, das heißt, 2 : 1.

### Beispiel 3

Herstellung dragierter Produkte im Hartdragierverfahren Rezeptur:

[0051]

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85%GPM, 15%GPS)	30 kg
Gummi arabicum	1,25 kg
Titandioxid	0,5 kg
Wasser	18,3 kg

### Herstellung der Dragierlösung und Dragierverfahren

[0052] Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Gummi arabicum werden bei ca. 85°C in Wasser gelöst, auf 70°C gekühlt und dann Titandioxid darin suspendiert.

[0053] Dieses Gemisch wird unter Rühren bei 70°C gehalten und in einem Hartdragierverfahren auf Kaugummi-Kissen aufgetragen (ca. 50 - 80 Einzelaufträge).

[0054] Die Kaugummi-Einlagen (60 kg) werden in einem Diacoater 1200 (Firma Driam, Eriskirch) bewegt und mit Luft (Temperatur 25°C, Taupunkt 0°C) im Gegenstromverfahren nach jedem Auftrag für 2 - 5 Minuten getrocknet.

[0055] Der Vorteil des eingesetzten zuckerfreien Rohstoffes (1,1-GPM angereichertes Gemisch) besteht insbesondere darin, daß durch die geringe Löslichkeit des auf den Kernen entstehenden 1,1-GPM-Dihydrats eine Sperrschicht um den Kern ausgebildet wird, die die Diffusion von Wasser und anderen flüchtigen Anteilen (Aromen) aus dem Kern verhindert. Dadurch kommt es nicht zum Austrocknen, wie es bei anderen Dragées häufig beobachtet wird. Auch die sensorisch feststellbare Knusprigkeit bleibt länger erhalten.

### Beispiel 4

Herstellung dragierter Produkte im "Dual-composition"-Verfahren

### Rezeptur I:

[0056]

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	15 kg
Gummi arabicum	0,6 kg
Titandioxid	0,25 kg
Wasser	9,5 kg



Rezeptur II:

[0057]

5

10

1,6-GPS angereichertes Gemisch 77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM)	16,9 kg
Gummi arabicum	0,6 kg
Titandioxid	0,25 kg
Wasser	7,25 kg

Verfahren

15

[0058] Rezeptur I wird wie im Beispiel 3 beschrieben hergestellt und auf die Kaugummi-Einlagen aufgesprüht, wobei die Hälfte der Dragéedecke (Schichten direkt auf dem Kern) in 45 Einzelaufträgen aufgebracht wird.

[0059] Rezeptur II wird wie Rezeptur I hergestellt, wobei jedoch die Temperatur der Mischung 60°C beträgt. In 35 Einzelaufträgen wird diese Suspension auf die mit Rezeptur I andragierten Kaugummi-Einlagen bis zum gewünschten Dragée-Endgewicht gebracht.

20

[0060] Die Versuchsparameter entsprechen denen des Beispiels 3.

[0061] Das schwerlösliche 1,1-GPM-Dihydrat aus Rezeptur I (siehe auch Beispiel 3) bildet eine Sperrschicht gegen Feuchtigkeit aus dem Kern. Die 1,6-GPS angereicherte Außenschicht beeinflusst das Süßempfinden positiv, wie sensorische Untersuchungen (Schwellenwertermittlungen, paarweise Unterschiedsprüfung) ergeben.

25

## Beispiel 5

## Herstellung dragierter Produkte im Suspensionsverfahren

30

Rezeptur

[0062]

35

1,6-GPS angereichertes Gemisch (73% 1,6-GPS, 27% 1,1-GPM)	43,6 kg
Wasser	29 kg
Acesulfam K	0,05 kg
Aspartam	0,05 kg
Titandioxid	1,0 kg
Gummi arabicum	2,05 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver, 77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM)	24,25 k

40

45

Herstellung der Suspension

[0063] Unter Rühren wird 1,6-GPS angereichertes Gemisch (43,6 kg) und Gummi arabicum in Wasser aufgelöst und die Lösung auf 75°C erhitzt, bis eine kristallfreie Lösung vorliegt; diese Lösung wird auf ca. 60°C abgekühlt, Aspartam, Acesulfam K, Titandioxid und 1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver) zugegeben, bis eine homogene Masse vorliegt. Die Temperatur der Suspension wird auf 55°C reguliert und während des Prozesses beibehalten.

[0064] Das Dragieren erfolgt analog dem unter Beispiel 3 beschriebenen Verfahren. Es ergibt sich ein hoher Trockensubstanzauftrag pro Zeiteinheit. Unter anderem durch die erhöhte Löslichkeit von 1,6-GPS wird beim Verzehr ein schnelleres Süßempfinden wahrgenommen.

55

## Beispiel 6

Herstellung von Kaugummi (Streifen) enthaltend ein 1,6-GPS angereichertes und ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch Rezeptur

[0065]

Kaubase Nostic TWA 1,6-GPS angereichertes Gemisch (76,5% 1,6-GPS, 23,5% 1,1-GPM)	1,5 kg
Sorbitirup (70% TS)	2,0 kg
1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	0,6 kg
Glycerin	0,5 kg
Menthol	0,15 kg
Aroma (Spearmint)	0,15 kg
Aspartam	0,1 kg
Acesulfam K	2,5 g
	2,5 g

## Herstellung

[0066] Die Kaugummibase wird in einem Wärmeschrank bei ca. 55°C erwärmt, bevor sie in den Knetter gegeben wird, anschließend wird die Kaugummibase 1 - 2 Minuten geknetet. Während des Knetens werden die pulverigen Zutaten (1,1-GPM und 1,6-GPS angereichertes Gemisch, Süßstoff, Menthol) nach und nach in der angegebenen Reihenfolge zugegeben, danach Aroma, Sorbitsirup und Glycerin. Geknetet wird, bis die Masse homogen ist (Endtemperatur ca. 45°C). Die Masse wird aus dem Knetter genommen und in ca. 1-kg-schwere Portionen geteilt.

[0067] Die portionierte Kaugummimasse wird ca. 15 - 20 Minuten auf einer Talkum bestreuten Unterlage zwischengelagert, mit einem geeigneten Extruder extrudiert und wie üblich weiterverarbeitet.

[0068] Der weitgehende Ersatz des leichtlöslichen Zuckeralkohols Sorbit und der vollständige Ersatz des ebenfalls leichtlöslichen Maltit durch die geringer löslichen Zuckeralkohole 1,6-GPS und 1,1-GPM führt zu dem sogenannten "long-lasting" Effekt (Geschmacksverstärkung).

[0069] Das Produkt ist insbesondere auch für Diabetiker geeignet.

## Beispiel 7

Herstellung von Weichkaramellen (Fruchtgeschmack) enthaltend ein 1,6-GPS angereichertes und ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch Rezeptur

[0070]

1,6-GPS angereichertes Gemisch (67% 1,6-GPS, 33% 1,1-GPM)	24 kg
Raftilose L95 (80% TS, Fructooligosaccharide)	51 kg
Wasser	5 kg
Gelatine 120 Bloom (40%)	3,6 kg
Pflanzenfett (34 - 36° Sp)	6,0 kg
Emulgator	0,8 kg
Zitronensäure (Monohydrat)	0,7 kg

(fortgesetzt)

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	8 kg
Aroma (Zitrone)	0,1 kg

Herstellung

**[0071]** Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch, Raftilose L95 und Wasser werden in einem Satzkocher auf 132 - 136°C (je nach gewünschter Konsistenz) gekocht, die Gelatinelösung, Pflanzenfett, Emulgator, Zitronensäure und 1,1-GPM angereichertes Gemisch in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und bei hoher Geschwindigkeit 2 - 3 Minuten gemischt, bis eine homogene Masse vorliegt. Zuletzt wird Aroma zugegeben und der Kessel entleert. Vorteilhaft ist das Homogenisieren unter Verwendung eines geeigneten Homo-genisators (Homozenta). Die auf 44 - 46°C gekühlte Weichkaramelmasse wird dann 5 - 10 Minuten gezogen (Temperatur dann 47 - 49°C).

**[0072]** Im Gegensatz zu üblichen zuckerfreien Weichkaramellen enthält das oben hergestellte Produkt nur diabetikergeeignete Zutaten.

## Beispiel 8

Herstellung von Hartkaramellen enthaltend ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

Rezeptur**[0073]**

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	25 kg
Wasser	8 kg
Zitronensäure	0,3 kg
Aroma (Ananas)	0,1 kg
Acesulfam K	25 g

Herstellung

**[0074]** Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher auf 155 - 160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt und nach Abkühlen der Masse auf 110 - 115°C werden Säure, Aroma und Süßstoff zugegeben. Anschließend wird die Masse zu Bonbons geprägt und gekühlt.

**[0075]** Alternativ kann die obige Rezeptur ohne den Wasserzusatz direkt in einer Schmelzextrusion zu Bonbons verarbeitet werden. Das Schmelzextrusionsverfahren kann selbstverständlich auch angewendet werden, falls Hartkaramellen aus 1,6-GPS angereicherten Gemisch hergestellt werden.

**[0076]** 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen bilden an der Oberfläche eine mikrokristalline Grenzschicht aus 1,1-GPM-Dihydrat aus, die zu einer verminderten Klebrigkeit führt und die weitere Wasseraufnahme aus der Atmosphäre reduziert (günstiges Lagerverhalten). Die Produkte sind diabetikergeeignet.

**[0077]** Desweiteren weisen 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen eine erhöhte Temperaturstabilität auf. Die Temperaturstabilität wird durch den Glasübergangspunkt Tg°C beschrieben, d.h. 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen haben einen höheren Glasübergangspunkt (Tg = 65,6°C +/- 1,8°C im Vergleich zu Isomalt<sup>R</sup> Hartkaramellen Tg = 57,5°C +/- 1,7°C).

## Beispiel 9

Herstellung eines Komprimates aus 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS Gemischen Rezeptur

[0078]

		Fruchtaroma	Mintaroma
a)	1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	9,9 kg	9,9 kg
b)	1,6-GPS angereichertes Gemisch (83% 1,6-GPS, 17% 1,1-GPM)	9,9 kg	9,9 kg
	Acesulfam K	15 g	15 g
	Zitronensäure	30 g	-
	Aroma	50 g	50 g
	Magnesiumstearat	50 g	50 g

Herstellung von Lutschtabletten (Kautabletten)

[0079] Die Komponenten werden gemischt und in einer Exzenterpresse unter folgenden Bedingungen gepreßt:

Preßkraft 20 - 70 kN

spezifische Preßkraft 0,2 - 0,9 kN/mm<sup>2</sup>

Für Lutschtabletten wird a) 1,1-GPM angereichertes Gemisch, für Kautabletten wird b) 1,6-GPS angereichertes Gemisch verwendet.

[0080] Aufgrund der geringen Löslichkeit des 1,1-GPM angereicherten Gemisches wird ein langsames Auflösen und damit ein verlängertes Freisetzen von Aroma oder Wirkstoffen bei pharmazeutischen Komprimaten bewirkt. Figur 9 illustriert die gegenüber einem 1,6-GPS angereicherten Komprimat geringere Löslichkeit eines 1,1-GPM angereicherten Komprimats. Die 1,6-GPS angereicherten Komprimare wurden ohne Hilfsmittel bei 70 kN, die 1,1-GPM angereicherten Komprimare bei 50 kN, ebenfalls ohne Hilfsmittel, verpreßt.

## Beispiel 10

Herstellung gefüllter Hartkaramellen, wobei die Hülle 1,1-GPM angereichertes Gemisch und die flüssige Füllung 1,6-GPS angereichertes Gemisch enthält 1. Hartkaramelmasse

[0081]

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	25 kg
Wasser	8 kg
Zitronensäure	0,3 kg
Zitronenaroma	0,03 kg

Herstellung

[0082] Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher bei 155 - 160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt und anschließend Säure und Aroma zugegeben. Die Schmelze wird auf 65 - 70°C im Kegelroller abgekühlt.

2. FüllungRezeptur

[0083]

Raftilose L95 (Fructooligosaccharide) 1,6-GPS angereichertes Gemisch (82%	2,5 kg
1,6-GPS, 18% 1,1-GPM)	5,9 kg
Wasser	1,5 kg
Zitronensäure	0,09 kg
Zitronenaroma	0,01 kg

Herstellung

[0084] Raftilose L95 wird mit Wasser auf 80°C erwärmt, darin wird feinpulvriges 1,6-GPS angereichertes Gemisch aufgelöst, nach Abkühlen auf 70°C wird Säure und Aroma zugegeben und als Füllung im Kegelroller in die plastische Schmelze aus 1,1-GPM angereichertem Gemisch verarbeitet. Die Füllung beträgt ca. 10 - 15% der Gesamtbombonmasse.

[0085] Die Decke der gefüllten Hartkaramellen ist stabil gegen atmosphärische Wasseraufnahme (gutes Lagerverhalten), die Füllung ist flüssig und wegen Fehlens von Maltisirup diabetikergeeignet.

## Beispiel 11

Herstellung von dragierten Weichkaramellen, wobei die Decke 1,1-GPM angereichertes Gemisch und der Kern 1,6-GPS angereichertes Gemisch enthält

[0086] Die Rezeptur für den Weichkaramellenkern entspricht der Rezeptur wie in Beispiel 7 beschrieben.

[0087] Die Rezeptur für die Dragéedecke entspricht der in Beispiel 3 angegebenen Mischung.

[0088] Die erhaltenen dragierten Weichkaramellen weisen erhöhte Lagerstabilität auf und sind für Diabetiker geeignet.

## Beispiel 12

Ersatz von gut löslichen Zuckeraustauschstoffen durch ein 1,6-GPS angereichertes Gemisch in Schokolade, insbesondere kalorienreduzierter Schokolade

SchokoladeRezeptur der Mischung

[0089]

	Bitterschokolade	Milkschokolade
Kakaomasse	45 kg	11 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (82% 1,6-GPS, 18% 1,1-GPM)	44 kg	39 kg
Haselnußpaste	3 kg	3 kg
Vollmilchpulver	-	26 kg
Kakaobutter	-	17 kg

(fortgesetzt)

	Bitterschokolade	Milchschokolade
Süßstoffe	0,1 kg	0,1 kg

Rezeptur der Conchiermasse

[0090]

	Bitterschokolade	Milchschokolade
Schokoladenmischung	92,1 kg	96,1 kg
Kakaobutter	7,0 kg	3,0 kg
Lezithin	0,5 kg	0,5 kg
Aroma 1	0,4 kg	0,3 kg
Aroma 2	-	0,1 kg

Verfahrenstechnische Daten

[0091]

Verfahrensparameter	Bitterschokolade	Milchschokolade
Mischzeit (min)	ca. 5	ca. 10
Temperatur nach dem Mischen	ca. 37°C	ca. 37°C
Walzenleistung kg/h Vorwalze		
je nach Spaltenbreite und Walzenlänge	1200 - 1900	1200 - 1900
Walzenleistung kg/h Feinwalze (1000 mm lang)	280 - 300	280 - 300
Conchier Temperatur	max. 70°C	max. 60°C
Conchierzeit (h)	24	24

[0092] Selbstverständlich ist das 1,6-GPS angereicherte Gemisch auch zur Herstellung von kalorienreduzierter Schokolade geeignet, in der Fettersatzstoffe wie Inulin oder Polydextrose eingesetzt werden. Es können so Schokoladen hergestellt werden, die weniger als 31%, bevorzugt weniger als 30%, und besonders bevorzugt weniger als 29% Fettgehalt aufweisen.

[0093] Die Verwendung 1,6-GPS angereicherten Gemisches ermöglicht es durch den geringen Gehalt an Kristallwasser (< 1%), die Conchier Temperatur gegenüber den herkömmlichen Rohstoffen deutlich zu erhöhen. Es ergeben sich verbesserte Fließeigenschaften der Schokoladenmassen während der Verarbeitung. Das erfindungsgemäße 1,6-GPS angereicherte Gemisch ermöglicht also die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Schokoladeherstellung.

## Beispiel 13

Sensorische Analyse der Süßkraft von 1,1-GPM- beziehungsweise 1,6-GPS angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS-Mischungen

[0094] Für die Analyse der Süßkraft wurde als 1,1-GPM angereichertes Gemisch ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,1-GPM / 1,6-GPS von 6,79 : 1 verwendet. Als 1,6-GPS angereichertes Gemisch wurde ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,6-GPS / 1,1-GPM von 4,51 : 1 verwendet.



[0095] Die Gemische wurden den Probanden in Form wässriger Lösungen verabreicht.

Schwellenwertermittlung:

5 Konzentrationsreihe 1 (1,1-GPM) der Schwellenprüfung

[0096]

Tabelle II

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/1	0	0
220895/2	2	57,14
220895/3	4	14,28
220895/B	5	28,57
220895/4	6	0

Konzentrationsreihe 2 (1,6-GPS) der Schwellenprüfung

[0097]

Tabelle III

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/5	0	0
220895/6	2	71,43
220895/7	4	14,28
220895/A	5	14,28
220895/8	6	0

[0098] Bei Verwendung eines 1,6-GPS angereicherten Gemisches wird eine geringe Zuckeralkoholkonzentration eher erkannt als bei Verwendung eines 1,1-GPM angereicherten Gemisches.

Unterschiedsprüfung:

[0099] Bei der paarweisen Unterschiedsprüfung (Duo-Test) zeigte sich, daß 62,5% (5 von 8 Probanden) die 1,6 GPS-reiche Mischung in einer 10 %iger Konzentration als süßer empfanden und 37,5% (3 von 8 Probanden) die 1,1-GPM-reiche Mischung.

Beispiel 14:

Herstellung und Untersuchung erfindungsgemäßer Hartkaramellen

[0100] Zur Herstellung verschiedener Hartkaramellen wurden als Rohstoffe hydrierte Isomaltulose (1) (ISOMALT<sup>®</sup>) und die erfindungsgemäßen Gemische (2) bis (7) wie in Tabelle IV ausgeführt, eingesetzt (TS: Trockensubstanz).

Tabelle IV

Rohstoffbezeichnung	1,1-GPM Anteil (% TS)	1,6-GPS-Anteil (% TS)
Isomalt <sup>R</sup> (1)	48,6	50,3
Isomalt PU-3,3/55-F (2)	16,7	81,3
Isomalt PU-1,9/45-F (3)	23,1	75,1
Isomalt PU-1/35-F (4)	32,8	65,6
Isomalt PU-3,3/55-FK (5)	60,7	38,3
Isomalt PU-1,9/45-FK (6)	72,4	26,8
Isomalt PU-1/35-FK (7)	83,2	16,4

**[0101]** Die Karamellen wurden bei 70 % relativer Feuchte bei 25°C unterschiedliche Zeit gelagert (Wassergehalt der Karamellen: 1,5 %).

**[0102]** Die Fig. 10 verdeutlicht, daß die Hartkaramellen aus herkömmlicher hydrierter Isomaltulose im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Produkten eine erheblich erhöhte Wasseraufnahme im Lagertest aufweisen. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind daher erheblich besser lagerfähig.

#### Patentansprüche

1. Dragierte Produkte umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6-GPS (6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit) angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM (1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit) in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% und/oder aus einem 1,1-GPM angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-% enthält.
2. Dragierte Produkte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schicht(en) des 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemisches vorhanden sind.
3. Dragierte Produkte nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Decke zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz der Decke enthält.
4. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Decke 10 - 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% des dragierten Produkts aufweist.
5. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass Farbstoffe in der Decke enthalten sind.
6. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Farbstoff Titandioxid ist.
7. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit, Erythrit und/oder Füllstoffe, insbesondere Polydextrose, Inulin oder Calciumcarbot in der Decke enthalten sind.
8. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Polysorbate und/oder Filmbildner, insbesondere Carboxymethyl-Cellulose, Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose oder Ethyl-Cellulose in der Decke enthalten sind.
9. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuss, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareilles, Liebesperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder stückiges Lebensmittelprodukt ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines 1,6-GPS und eines 1,1-GPM angereicherten 1,6-GPS und 1,1-GPM enthaltenden Gemisches aus hydrierter Isomaltulose, **dadurch gekennzeichnet**, dass hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, dass deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefiltert und das 1,6-GPS angereicherte Filtrat vom 1,1-GPM angereicherten Filterkuchen abgetrennt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Suspension durch Mischen von hydrierter Isomaltulose mit Wasser bei einer Temperatur von 20°C bis 95°C hergestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, dass deren Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gesamtfeststoffgehalt bei 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegt.
14. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Produkt Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthält.
15. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses einen Intensivsüßstoff, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Neohesperidin, Dihydrochalcon, Thaumatin, Monellin, Acesulfam, Alitام oder Sucralose enthält.
16. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Produkt eine Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelatineprodukte, Schokolade, Negerkuss, Kaugummi-Kissen, Eiskrem, Fruchtzubereitung, Kaugummi-Streifen, Schaumzuckerware, Backware, Keks oder Arzneimittel ist.
17. Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens einmal eine Lösung oder Suspension eines Gemisches, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%, und/oder zeitlich davor oder anschliessend eine Lösung oder Suspension eines Gemisches, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten Gemisches durchgeführt werden.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die jeweils aufgetragene Schicht nach ihrem Auftragen mit einem Gasstrom getrocknet wird, der einen Taupunkt von -15°C bis +10°C, vorzugsweise 0°C aufweist.

# Zusammensetzung von Isomalt<sup>®</sup> - Dragier - Suspensionen 70°C; 75%TS

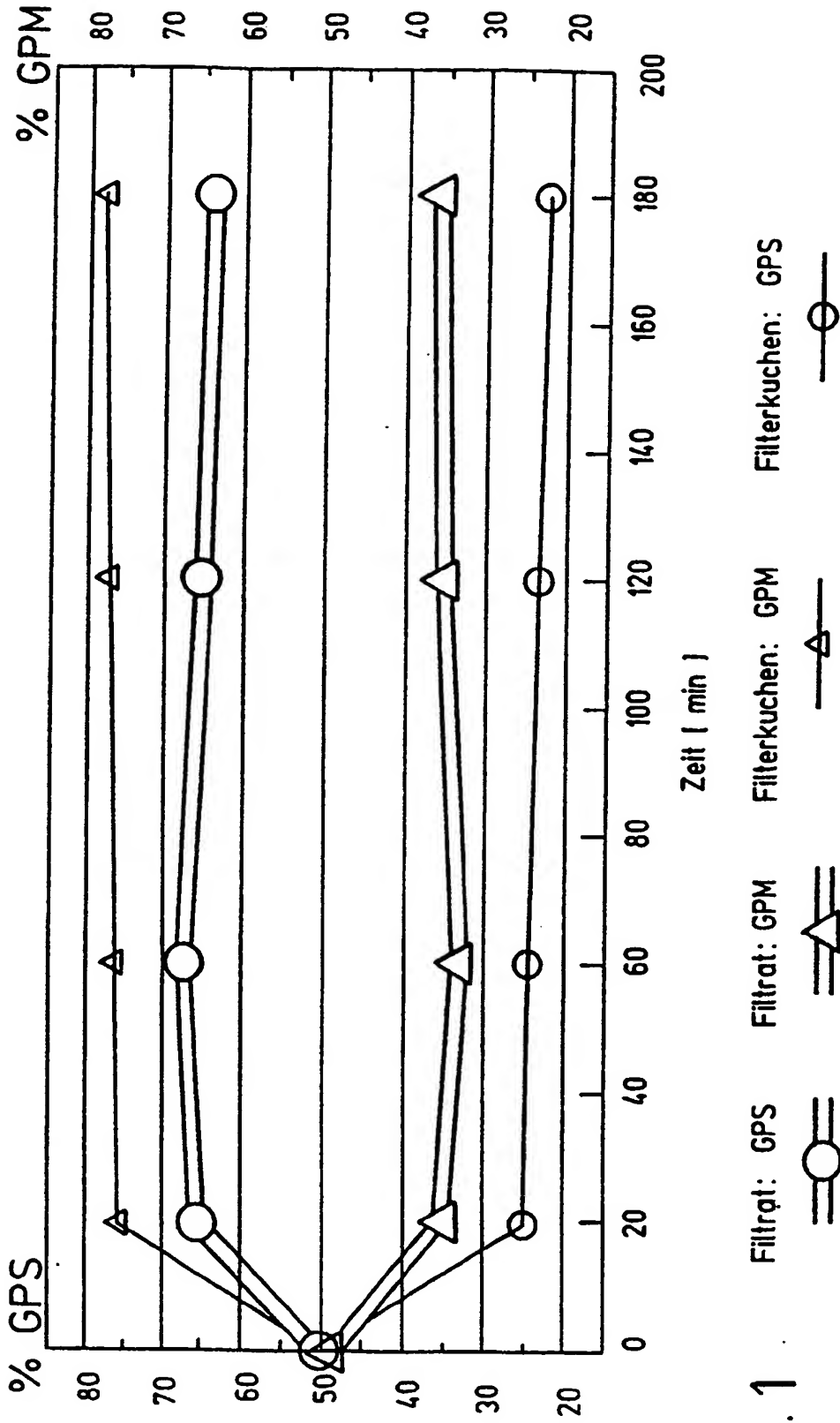


Fig. 1

# Zusammensetzung von Isomalt<sup>®</sup> - Dragier - Suspensionen 70°C; 80%TS

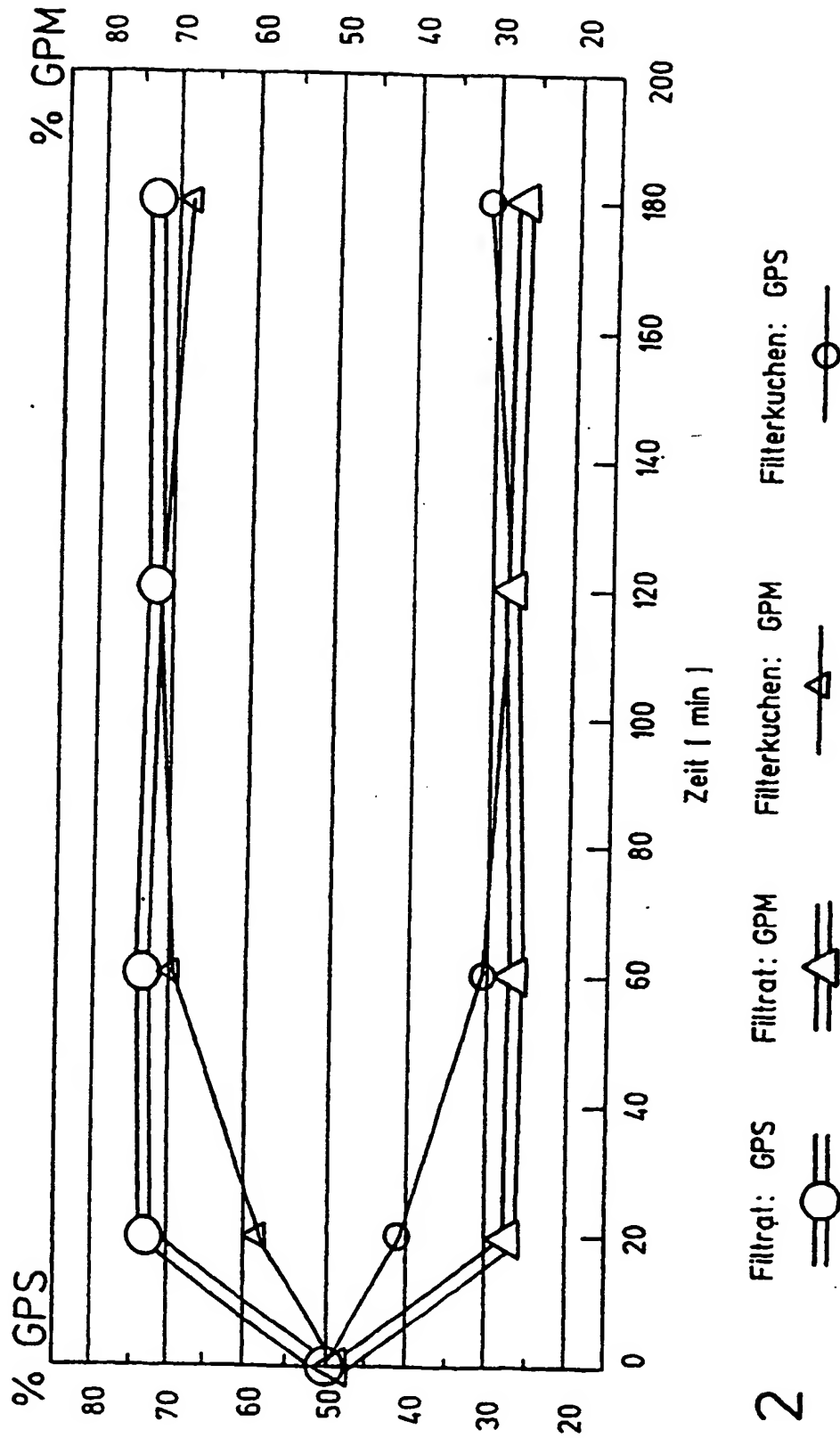


Fig. 2

# Zusammensetzung von Isomalt<sup>®</sup> - Dragier - Suspensionen 60°C; 75%TS

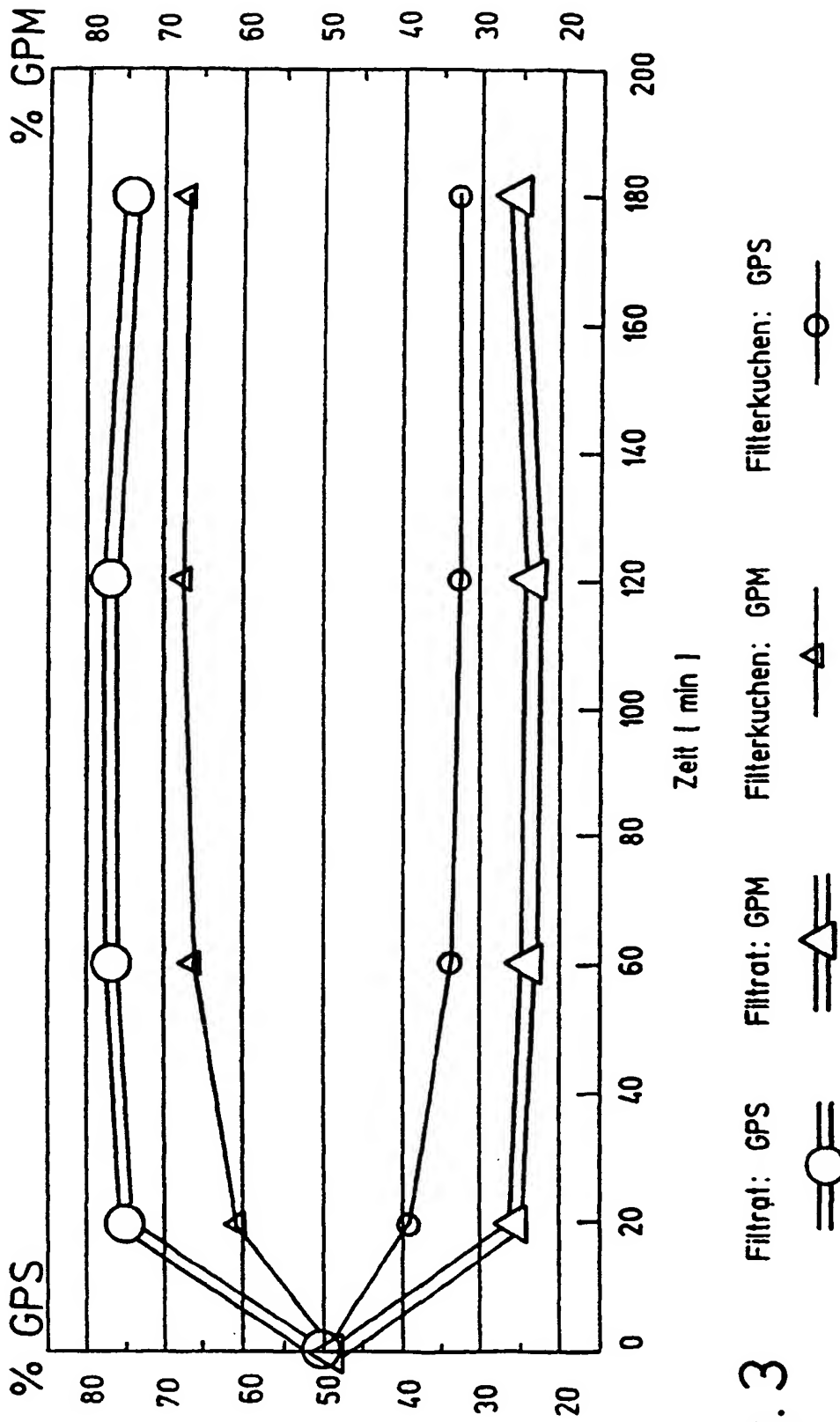


Fig. 3



# Zusammensetzung von Isomalt® - Dragier - Suspensionen 60°C; 65%TS

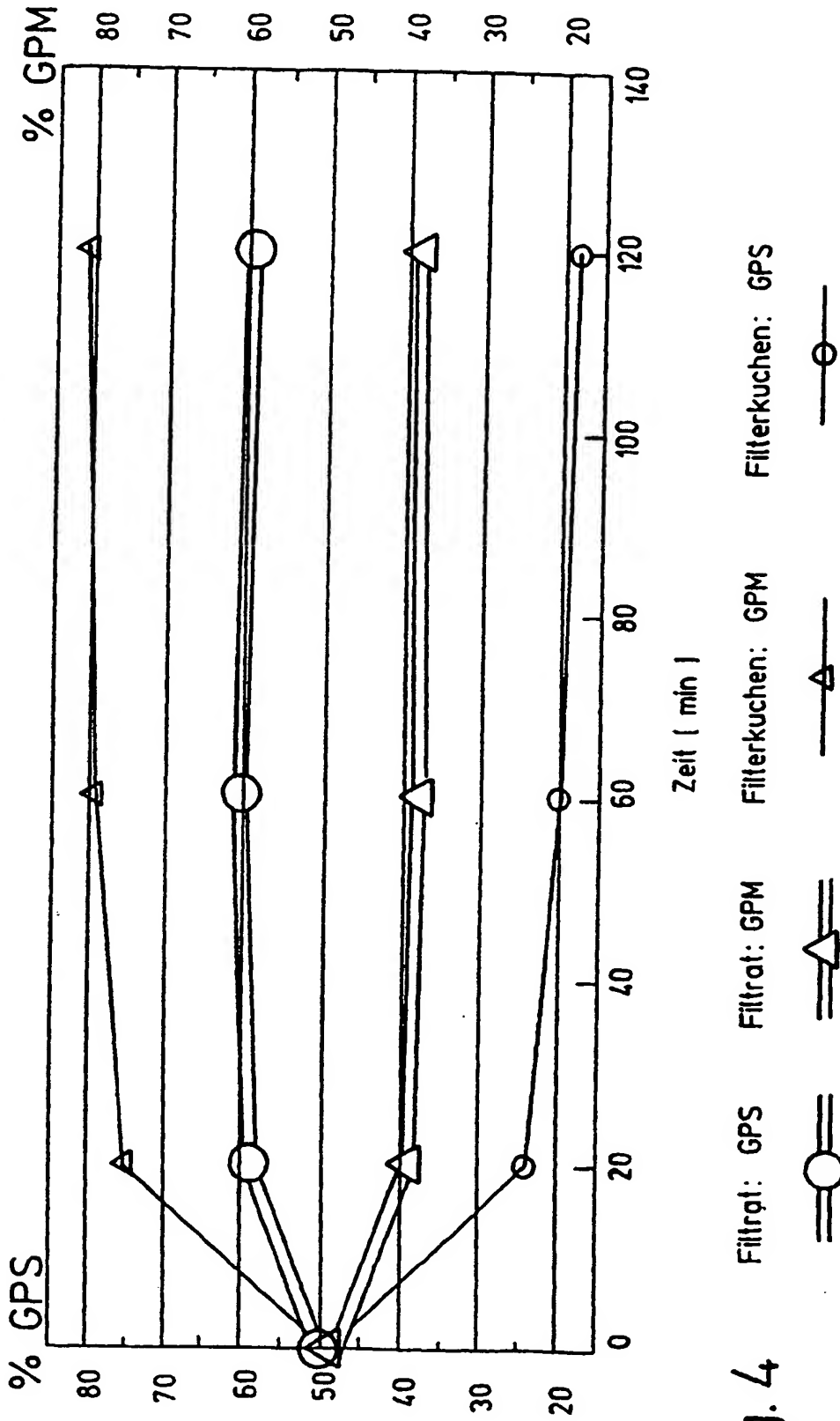


Fig. 4

Zusammensetzung von Isomalt<sup>®</sup> - Dragier - Suspensionen  
50°C; 70% TS

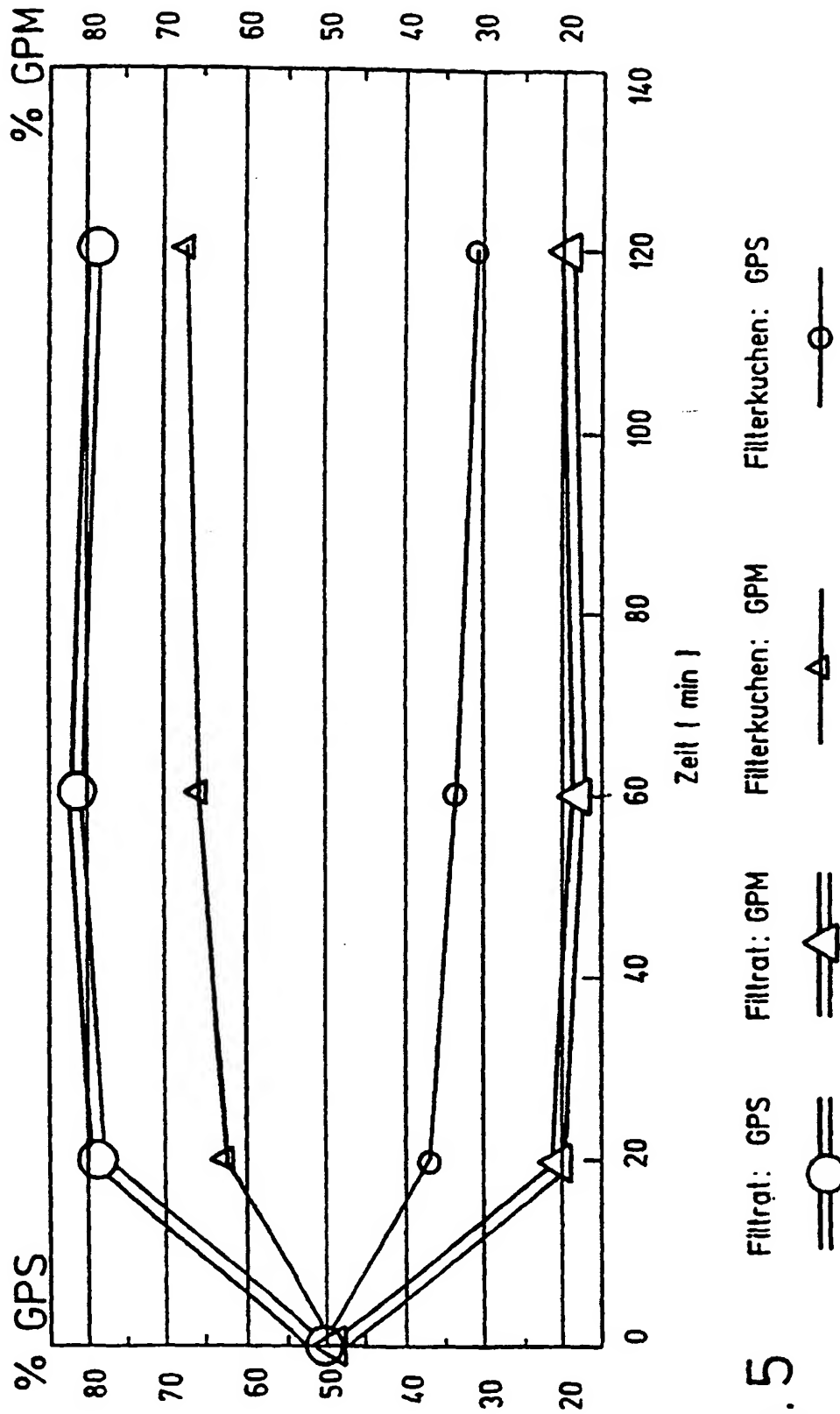


Fig. 5

Löslichkeit von ISOMALT<sup>®</sup> in Wasser ( g / 100 g Lösung )

Temperatur (°C)	ISOMALT <sup>®</sup>
0	8,5
2	10,1
4	11,7
6	13,3
8	14,9
10	16,5
12	18,1
14	19,7
16	21,3
18	22,9
20	24,5
22	26,0
24	27,6
26	29,2
28	30,8
30	32,4
32	34,0
34	35,6
36	37,2
38	38,8
40	40,4
42	42,0
44	43,6
46	45,2
48	46,8
50	48,4
52	50,0
54	51,6
56	53,2
58	54,7
60	56,3
62	57,9
64	59,5
66	61,1
68	62,7
70	64,3
72	65,9
74	67,5
76	69,1
78	70,7
80	72,3

Fig. 6

Bx - Werte gesättigter "Isomalt"® - Lösungen  
Trockensubstanz (Bx)

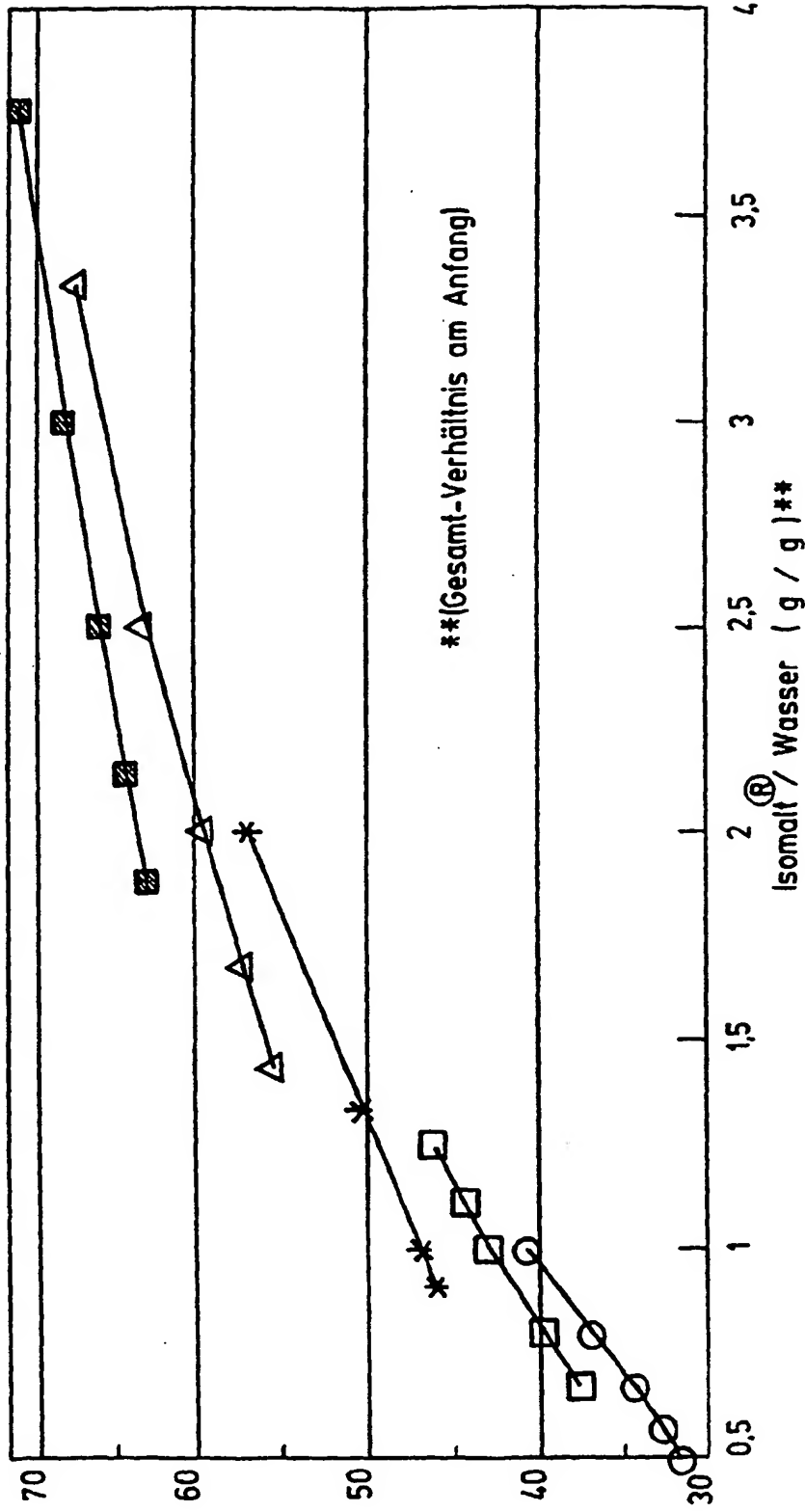


Fig. 7

Zusammensetzung gesättigter "Isomalt"<sup>®</sup> - Lösungen  
Verhältnis (GPS / GPM)

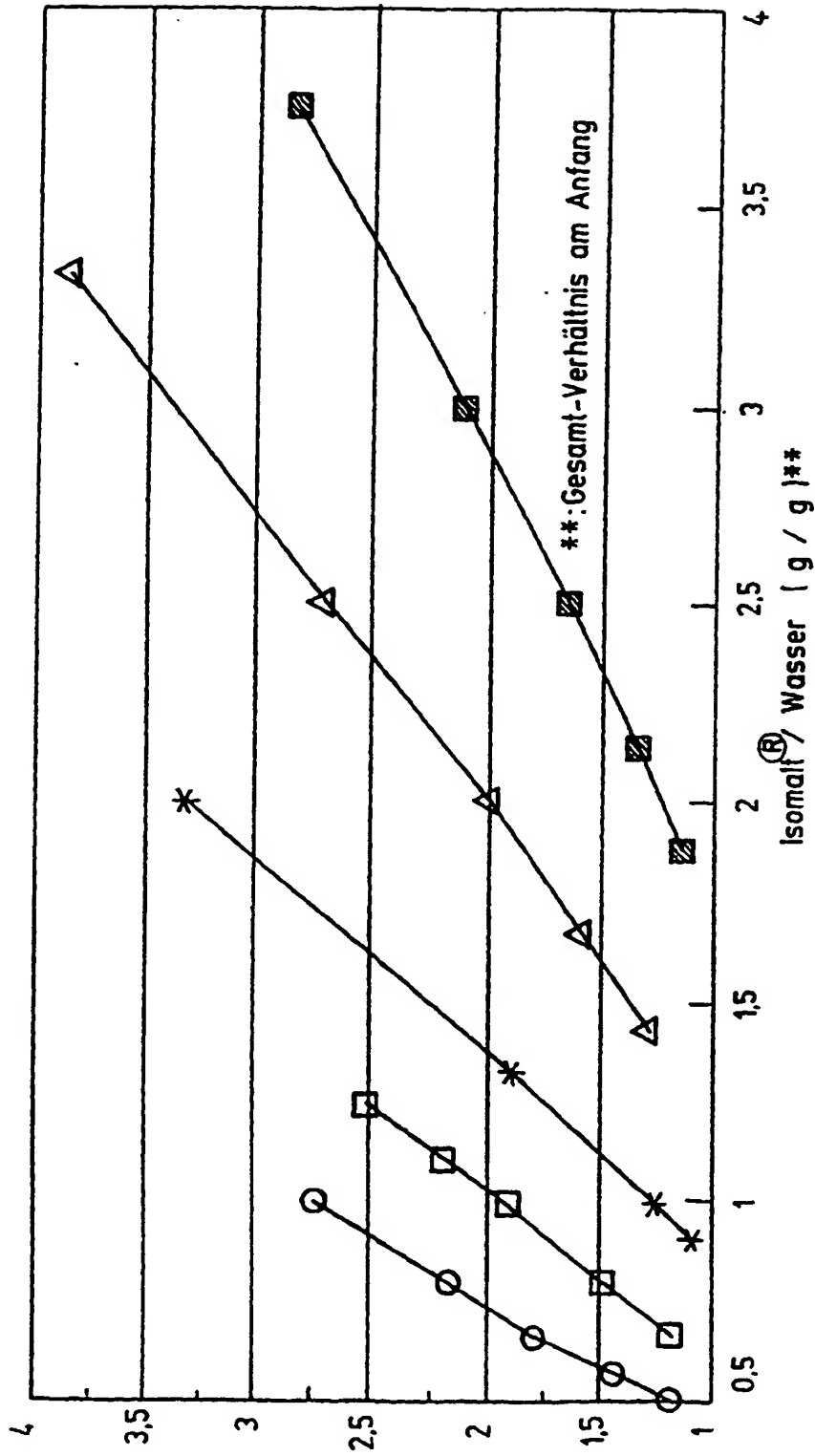
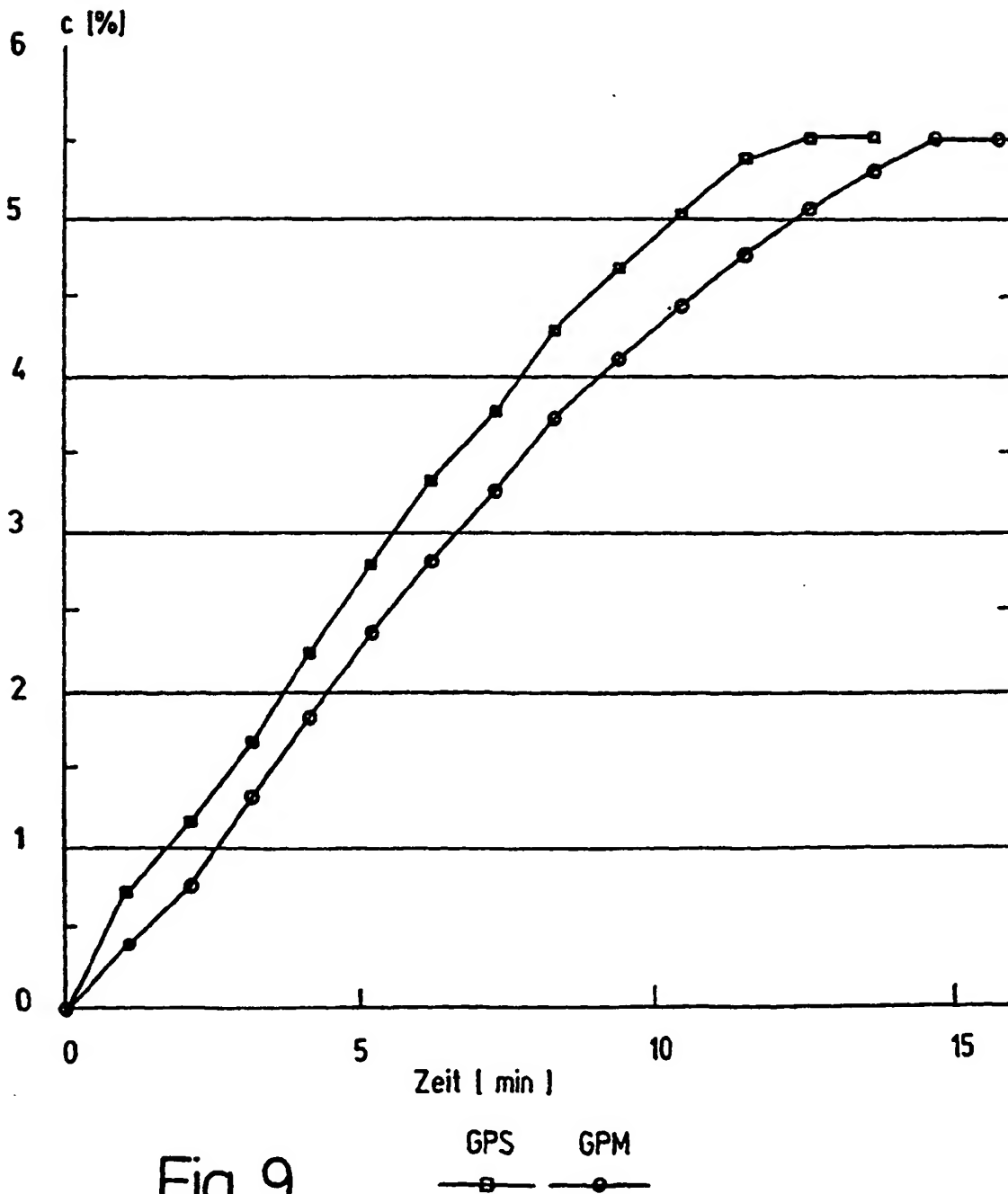


Fig. 8

Auflösekinetik von Modell - Komprimaten  
GPS-reiche Fraktion (80% GPS)  
GPM-reiche Fraktion (86% GPM)





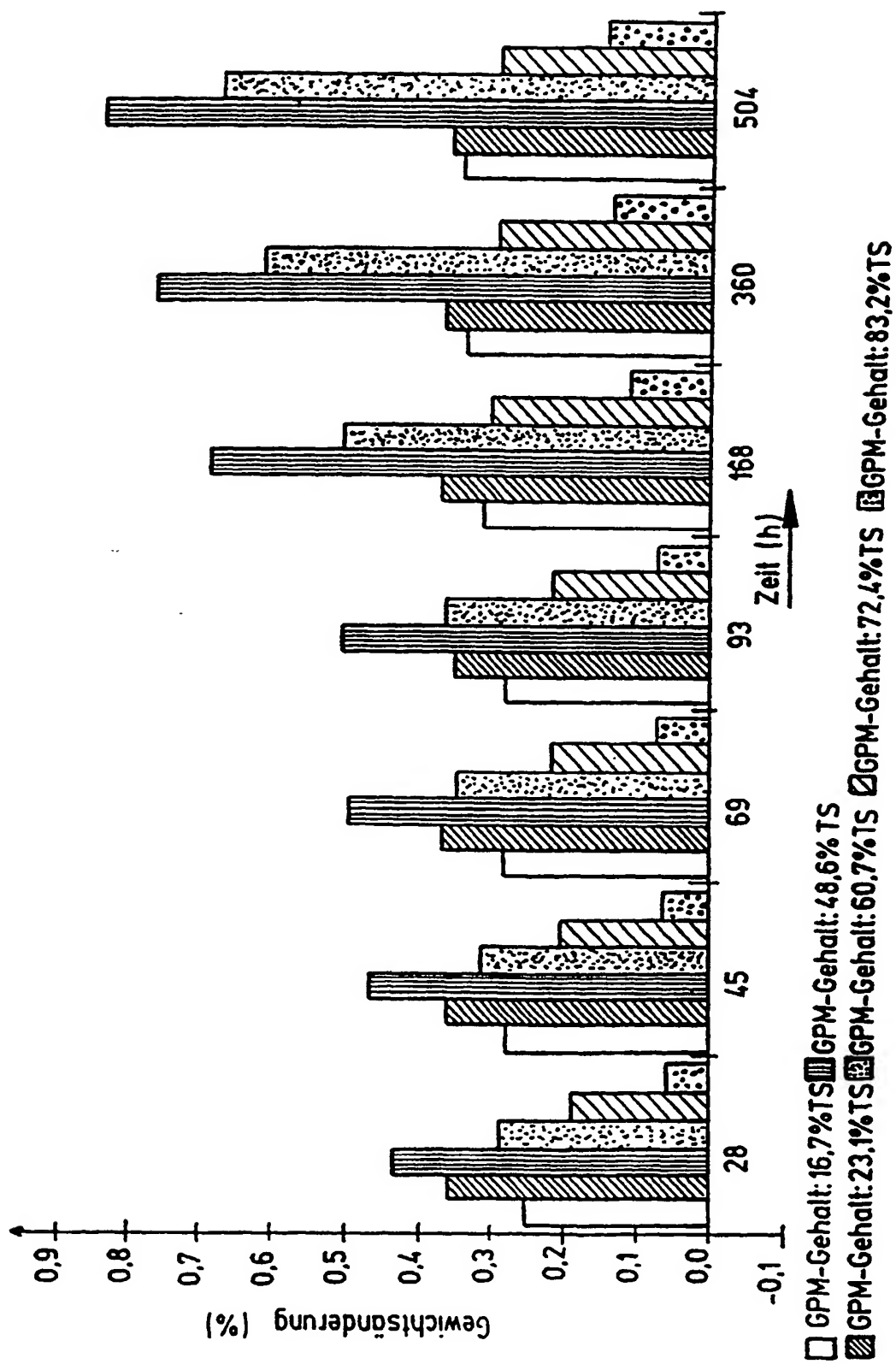


Fig. 10



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 0696

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 328 849 A (WARNER LAMBERT CO) 23. August 1989 (1989-08-23) * das ganze Dokument *	1-19	A23G3/00 A23L1/236
Y	EP 0 625 578 A (SÜDZUCKER) 23. November 1994 (1994-11-23) * das ganze Dokument *	1-9, 15-19	
Y	WO 95 07622 A (WRIGLEY) 23. März 1995 (1995-03-23) * Seite 1, Zeile 9-13; Ansprüche; Beispiele 1-4 * * Seite 13, Zeile 27-33 * * Seite 6, Zeile 5-9 * * Seite 10, Zeile 32-37 * * Seite 18, Zeile 13 - Seite 19, Zeile 36 *	1-9, 15-19	
A,P	DE 195 23 008 A (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4. Januar 1996 (1996-01-04) * das ganze Dokument *	1,10,11, 17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Y	US 4 317 838 A (S. R. CHERUKURI ET AL.) 2. März 1982 (1982-03-02) * Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 65; Anspruch 1 * * Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 34 *	1-7	A23G
Y	US 4 961 935 A (S. R. CHERUKURI ET AL.) 9. Oktober 1990 (1990-10-09) * das ganze Dokument *	1-7	
A	WO 92 13866 A (SÜDZUCKER) 20. August 1992 (1992-08-20) * das ganze Dokument *	1	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>11. Mai 2000</b>	
		Prüfer <b>Guyon, R</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 0696

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 37 15 919 A (SCHWENGERS D.) 1. Dezember 1988 (1988-12-01) * Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 2, Zeile 37; Ansprüche 1,3,4 *	1	
A	--- DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022953 & JP 62 148496 A (MITSUI SEITO), 2. Juli 1987 (1987-07-02)		
Y,D	US 4 792 453 A (WRIGLEY) 20. Dezember 1988 (1988-12-20) * das ganze Dokument *	1	
Y,P	US 5 525 360 A (WRIGLEY) 11. Juni 1996 (1996-06-11) * Spalte 4, Zeile 14-19 * * Spalte 5, Zeile 24 - Zeile 51 * * Spalte 6, Zeile 57 - Zeile 63 *	1	
Y	WO 89 07895 A (WRIGLEY) 8. September 1989 (1989-09-08) * Ansprüche 1,16,17 *	1	
A	EP 0 431 376 A (COIA K. ET AL.) 12. Juni 1991 (1991-06-12) * das ganze Dokument *		
D,A	EP 0 625 311 A (D. BOUINGUIEZ ET AL.) 23. November 1994 (1994-11-23) --- -/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>11. Mai 2000</b>	
		Prüfer <b>Guyon, R</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 0696

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	<p>DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022954 &amp; JP 62 148496 A (MITSUI SEITO), 2. Juli 1987 (1987-07-02) * Zusammenfassung *</p> <p>-----</p>		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	11. Mai 2000	Guyon, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>.....</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0696

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0328849 A	23-08-1989	AU 2459688 A	29-06-1989
		CA 1335481 A	09-05-1995
		DE 3888517 D	21-04-1994
		DE 3888517 T	23-06-1994
		DK 718988 A	24-06-1989
		ES 2050720 T	01-06-1994
		FI 885904 A	24-06-1989
		JP 1202255 A	15-08-1989
		JP 2997472 B	11-01-2000
		NO 885704 A	26-06-1989
		PT 89329 A, B	29-12-1989
		US 4961935 A	09-10-1990
		ZA 8806891 A	30-05-1989
EP 625578 A	23-11-1994	AT 140032 T	15-07-1996
		AU 666073 B	25-01-1996
		AU 6194094 A	10-11-1994
		DE 9321600 U	06-04-2000
		DE 59303142 D	08-08-1996
		DK 625578 T	11-11-1996
		ES 2089691 T	01-10-1996
		GR 3020742 T	30-11-1996
		IL 109569 A	10-03-1998
		JP 7051079 A	28-02-1995
		US 5578339 A	26-11-1996
WO 9507622 A	23-03-1995	AU 677604 B	01-05-1997
		AU 5162093 A	03-04-1995
		AU 685508 B	22-01-1998
		AU 7687394 A	03-04-1995
		AU 680316 B	24-07-1997
		AU 8070894 A	03-04-1995
		CA 2170498 A	23-03-1995
		CA 2170499 A	23-03-1995
		DE 69328039 D	13-04-2000
		DE 69409817 D	28-05-1998
		DE 69409817 T	29-10-1998
		DK 719094 T	02-06-1998
		EP 0719093 A	03-07-1996
		EP 0719094 A	03-07-1996
		EP 0785724 A	30-07-1997
		JP 9502615 T	18-03-1997
		WO 9507624 A	23-03-1995
		WO 9507625 A	23-03-1995
		US 5665406 A	09-09-1997

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0696

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19523008 A	04-01-1996	CA 2150740 A	27-12-1995
		IT MI951228 A	27-12-1995
		JP 8176184 A	09-07-1996
		NL 1000511 C	12-08-1998
		NL 1000511 A	02-01-1996
		US 5679781 A	21-10-1997
US 4317838 A	02-03-1982	AU 534011 B	22-12-1983
		AU 6016680 A	14-01-1982
		BE 884317 A	15-01-1981
		DE 3025646 A	28-01-1982
		FR 2486364 A	15-01-1982
		GB 2079129 A, B	20-01-1982
		ZA 8005473 A	30-09-1981
US 4961935 A	09-10-1990	AU 2459688 A	29-06-1989
		CA 1335481 A	09-05-1995
		DE 3888517 D	21-04-1994
		DE 3888517 T	23-06-1994
		DK 718988 A	24-06-1989
		EP 0328849 A	23-08-1989
		ES 2050720 T	01-06-1994
		FI 885904 A	24-06-1989
		JP 1202255 A	15-08-1989
		JP 2997472 B	11-01-2000
		NO 885704 A	26-06-1989
		PT 89329 A, B	29-12-1989
		ZA 8806891 A	30-05-1989
WO 9213866 A	20-08-1992	DE 4103681 A	13-08-1992
DE 3715919 A	01-12-1988	KEINE	
JP 62148496 A	02-07-1987	KEINE	
US 4792453 A	20-12-1988	AT 99495 T	15-01-1994
		AU 612367 B	11-07-1991
		AU 1721288 A	06-12-1988
		CA 1329891 A	31-05-1994
		DE 3886895 D	17-02-1994
		DE 3886895 T	28-04-1994
		DK 1689 A	03-01-1989
		EP 0314739 A	10-05-1989
		ES 2006928 A	16-05-1989
		FI 93689 B	15-02-1995
		FI 890017 A, C	03-01-1989

EPO FORM P0481



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0696

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4792453 A		JP 2500483 T	22-02-1990
		JP 2622277 B	18-06-1997
		NO 890018 A	24-02-1989
		NZ 224453 A	26-03-1991
		PH 24799 A	30-10-1990
		WO 8808671 A	17-11-1988
US 5525360 A	11-06-1996	EP 0664672 A	02-08-1995
WO 8907895 A	08-09-1989	AT 83129 T	15-12-1992
		AU 614108 B	22-08-1991
		AU 2929789 A	22-09-1989
		CA 1332531 A	18-10-1994
		DE 68903808 D	21-01-1993
		EP 0356471 A	07-03-1990
		ES 2010129 A	16-10-1989
		FI 96568 B	15-04-1996
		NO 894203 A	20-12-1989
		NZ 227617 A	27-11-1990
		PH 26634 A	04-09-1992
		US 4976972 A	11-12-1990
EP 431376 A	12-06-1991	US 4971798 A	20-11-1990
		AT 96306 T	15-11-1993
		CA 2028931 A,C	31-05-1991
		DE 69004221 D	02-12-1993
		DE 69004221 T	28-04-1994
		DK 431376 T	07-03-1994
		ES 2060902 T	01-12-1994
		JP 2712113 B	10-02-1998
		JP 3209337 A	12-09-1991
EP 625311 A	23-11-1994	FR 2705207 A	25-11-1994
		AT 174475 T	15-01-1999
		AU 698144 B	22-10-1998
		AU 1241997 A	20-03-1997
		AU 677304 B	17-04-1997
		AU 6311094 A	24-11-1994
		CA 2123651 A	18-11-1994
		DE 69415209 D	28-01-1999
		DE 69415209 T	17-06-1999
		ES 2126077 T	16-03-1999
		FI 942267 A	18-11-1994
		GR 3029350 T	28-05-1999
		JP 7132051 A	23-05-1995
		NO 941836 A	18-11-1994

EPO FORM P0461

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0696

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 625311 A		US 5478593 A	26-12-1995
		US 5571547 A	05-11-1996
JP 62148496 A	02-07-1987	KEINE	